

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 7 月 18 日 (18.07.2002)

PCT

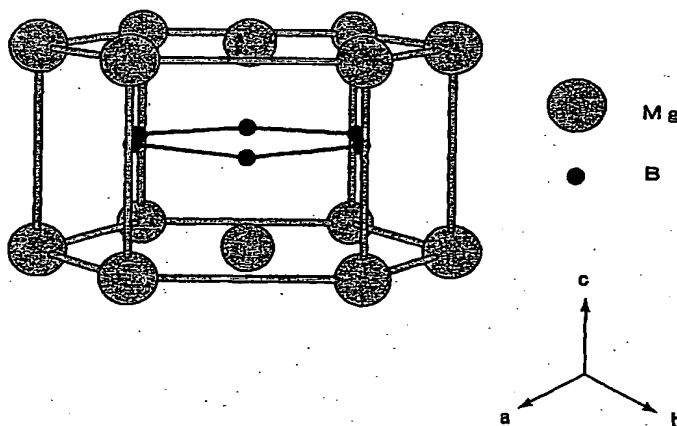
(10) 国際公開番号
WO 02/055435 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 35/04 (71) 出願人 および
(72) 発明者: 秋光 純 (AKIMITSU, Jun) [JP/JP]; 〒152-0003 東京都目黒区碑文谷 6-2-3 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06383 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 銭谷勇磁 (ZEN-ITANI, Yuji) [JP/JP]; 〒157-0071 東京都世田谷区千歳台 6-14-12 サザンハウス 201 Tokyo (JP). 村中隆弘 (MURANAKA, Takahiro) [JP/JP]; 〒157-0061 東京都世田谷区北烏山 8-22-22 第二杉田ハイツ 201 Tokyo (JP). 中川鑑広 (NAKAGAWA, Norimasa) [JP/JP]; 〒196-0022 東京都昭島市中神町 1391-45 Tokyo (JP). 永松 純 (NAGAMATSU, Jun) [JP/JP]; 〒157-0072 東京都世田谷区祖師谷 6-4-19-103 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 24 日 (24.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-001948 2001 年 1 月 9 日 (09.01.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 平山一幸 (HIRAYAMA, Kazuyuki); 〒160-0022 東京都新宿区新宿 2-3-10 新宿御苑ビル 6 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: INTERMETALLIC COMPOUND SUPERCONDUCTOR AND ALLOY SUPERCONDUCTOR, AND METHOD FOR THEIR PREPARATION

(54) 発明の名称: 金属間化合物超伝導体及び合金超伝導体並びにこれらの製造方法



(57) Abstract: A novel intermetallic compound superconductor characterized in that it is an intermetallic compound consisting of magnesium (Mg) and boron (B), is represented by the chemical empirical formula MgB_2 , has a hexagonal AlB_2 type crystalline structure, and has a superconductivity transition temperature (T_c) of 39K; an alloy superconductor which contains the intermetallic compound, is excellent in malleability and ductility and has a superconductivity transition temperature (T_c) of 39K; and a method for preparing the alloy superconductor which comprises mixing a raw material powder containing Mg and a raw material powder containing B, and subjecting the resultant mixture to, for example, pressure molding with heating. The alloy superconductor exhibits a high superconductivity transition temperature and also excellent malleability and ductility. The preparation method allows the preparation of the alloy with good reproducibility and at a low production cost.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 02/055435 A1



(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

超伝導転移温度が高い金属間化合物超伝導体、及び、超伝導転移温度が高く、かつ、展性及び延性に優れた合金超伝導体を提供するとともに、再現性がよく、製造コストが低い、これらの超伝導体の製造方法を提供する。マグネシウム (Mg) とホウ素 (B) とからなる全く新規な金属間化合物超伝導体が得られ、この超伝導体は、化学組成式 $Mg_1 B_x$ で表され、六方晶 $A1 B_x$ 型結晶構造を有し、超伝導転移温度 (T_c) $3.9 K$ を有する。この金属間化合物を含有する合金は、展性、延性に優れた、超伝導転移温度 (T_c) $3.9 K$ を有する合金超伝導体である。Mgを含む原料粉末とBを含む原料粉末とを混合し、例えば加圧加熱成形して製造する。

明 細 書

金属間化合物超伝導体及び合金超伝導体並びにこれらの製造方法

技術分野

本発明は、大規模な超伝導送電、超伝導電力貯蔵、高性能なジョセフソン素子、高周波素子等の超伝導エレクトロニクス等に利用でき、特に、高い超伝導転移温度を有し、製造が容易で、かつ、展性、延性に優れた全く新規な金属間化合物超伝導体及び合金超伝導体、並びにそれらの製造方法に関する。

技術背景

従来、超伝導体には、単体金属からなる超伝導体、化合物からなる超伝導体、合金からなる超伝導体及び複合酸化物からなる超伝導体などが知られている。

単体金属からなる超伝導体には、Pb、Nb等が良く知られているが、超伝導転移温度が低く実用性に欠ける。

金属間化合物からなる超伝導体には、Nb₃Ge、Nb₃Ga、Nb₃Al、及びNb₃Snに代表されるA15型結晶構造を有する金属間化合物超伝導体、及びPbMo₆S₈に代表されるシェブレル型結晶構造を有する金属間化合物超伝導体などが知られている。また、NbB₂に代表されるAB₂型結晶構造を有する金属間化合物超伝導体も知られているが、超伝導転移温度(T_c)が極めて低い(T_c=0.62K, Journal of the Less-Common Metals, 67(1979)249-255)。これらの金属間化合物超伝導体には、Nb₃Ge(超伝導転移温度:約23K)のように、超伝導転移温度が比較的高いものもあるが、歪みに弱く、また脆いと言った欠点を有している。

複合酸化物からなる超伝導体には、La_{2-x}Ba_xCuO₄の組成に代表されるLa系酸化物超伝導体、Y₁Ba_xCu_{1-x}O_{7-x}の組成に代表されるY系酸化物超伝導体、Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Cu_xO_{8+x}の組成に代表されるBi系酸化

物超伝導体、 $Tl_xBa_{1-x}Ca_{1-x}CuO_{2+x}$ の組成に代表されるTl系酸化物超伝導体、 $Hg_xBa_{1-x}CaCuO_{2+x}$ の組成に代表されるHg系酸化物超伝導体等が知られている。これらの複合酸化物からなる超伝導体は、超伝導転移温度が高く、なかには150 Kに達するものもある。これらの複合酸化物系超伝導体は、八面体型、ピラミッド型、または平面型からなるCuO₂超伝導層と、La、Ca、Y、Bi、あるいはHg等の原子と酸素とからなるブロック層（超伝導層とは結晶構造が異なる）とが、互いに積層して構成されるペロブスカイト構造を有している。このように、結晶構造が極めて複雑であることから、再現性よく大量に生産することが困難であり、また、複合酸化物であることから、展性や延性といった特性に乏しく、超伝導電線として使用することが難しい。

合金からなる超伝導体には、Nb-Ti合金が良く知られており、展性及び延性に優れるため、超伝導電線及び超電導磁石等に広く使用されている。しかしながら、合金からなる超伝導体は、超伝導転移温度が低く（Nb-Ti合金で最良のものでも約9 Kである）、改善が望まれている。

本発明は、上記課題に鑑み、超伝導転移温度が高い金属間化合物超伝導体、及び超伝導転移温度が高く、かつ、展性及び延性に優れた合金超伝導体を提供することを目的とする。さらに本発明は、再現性よく、製造コストが低い、これらの超伝導体の製造方法を提供することを目的としている。

発明の開示

始めに本発明者らが本発明に至った経緯を概説する。一般に軽い元素を含有させた超伝導物質は超伝導転移温度が上昇すると考えられる。本発明者らは、硼素は軽い元素であり、かつその結晶は半導体であるため、他の元素と組み合わせて化合物にすることで超伝導が出現する可能性は高いと予測した。種々の遷移金属元素と硼素の化合物のうち、 AB_2 型結晶構造をとるTiB₂では電気抵抗が非常に小さいことが分かったが、超伝導特性は示さなかった。そこで3種類の元素の組み合わせを種々試み、そのうち、マグネシウム、遷移金属元素及び硼素の組み合わせで超伝導特性が確認された。しかしながらこの超伝導特性は極めて弱いものであった。これらの元素の比を種々に変化させて合成したところ、より強

い超伝導特性が遷移金属元素を含まないマグネシウムと硼素の化合物で得られることがわかった。ところが、当初はマグネシウムの量がホウ素の量に較べて非常に大きい化合物で実験していたため、粉末X線回折測定からはマグネシウム結晶の結晶構造に基づく回折線しか観測されず、超伝導特性の起源はマグネシウムに硼素が固溶した合金ではないかと考えたのであるが、マグネシウムと硼素の組成比を徐々に変えて実験したところ、 $Mg_{1-x}B_y$ の組成比で超伝導転位温度が非常に高く、かつ強い超伝導特性が観測され、これが超伝導の実体であることを確認でき、本発明に到達したものである。

上記課題を解決するために、本発明の金属間化合物超伝導体は、マグネシウム(Mg)とホウ素(B)とからなる金属間化合物超伝導体であることを特徴とする。

また、本発明の合金超伝導体は、MgとBとからなる金属間化合物を含有し、かつ、単一の又は複数の金属元素を含有することを特徴としている。

前記金属間化合物超伝導体は、化学組成式 $Mg_{1-x}B_y$ で表される組成を有し、Mg層とB層が交互に積層した六方晶 AlB_2 型結晶構造を有することを特徴としている。

また、前記合金超伝導体は、MgとBとからなる金属間化合物を含有し、組成式 $Mg_{1-x}B_{2+y}$ 、($0 < x < 1$, $-2 < y < 0$ 及び $0 < y < 2$)で表される組成を有する合金であることを特徴としている。

この構成による金属間化合物超伝導体は、超伝導転移温度(T_c) 39 Kを有しており、従来知られているいずれの金属間化合物超伝導体より超伝導転移温度が高く、また、従来知られている AlB_2 型結晶構造を持つ金属間化合物よりも遙かに超伝導転移温度が高い。

また、この構成による合金超伝導体は、超伝導転移温度(T_c) 39 Kを有しており、従来知られているいずれの合金超伝導体よりも超伝導転移温度が高く、かつ、展性及び延性に富んでいる。

上記構成のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物超伝導体によれば、超伝導転移温度(T_c)が高い超伝導体として、高性能なジョセフソン素子、高周波素子等の超伝導エレクトロニクス等に利用することができる。

さらに、上記構成のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物超伝導体を含有する合金超伝導体を用いれば、超伝導転移温度が高く、かつ、展性、延性に優れた超伝導体として、超伝導送電、超伝導電力貯蔵等の超伝導電線に使用でき、また、高性能なジョセフソン素子、高周波素子等の超伝導エレクトロニクス用材料として使用できる。

さらに、本発明による金属間化合物超伝導体の製造方法は、Mgを含む原料粉末とBを含む原料粉末とを、化学組成比Mg : B = 1 : 2で混合し、ペレット状に成型し、不活性ガス中で加熱して形成することを特徴とする。

また、Mgを含む原料粉末とBを含む原料粉末とを、化学組成比Mg : B = 1 : 2で混合し、ペレット状に成型して真空中で加熱して形成することもできる。

さらに、Mgを含む原料粉末とBを含む原料粉末とを、化学組成比Mg : B = 1 : 2で混合し、ペレット状に成型し、加圧不活性ガス中で加熱して形成することもできる。

さらにまた、Mgを含む原料粉末とBを含む原料粉末とを、化学組成比Mg : B = 1 : 2で混合し、ペレット状に成型し、加圧加熱成形して形成することもできる。

さらに、本発明の金属間化合物を含有する合金超伝導体の製造方法は、Mgを含む原料粉末とBを含む原料粉末とを、化学組成比Mg : B = $1 - x : 2 + y$ 、 $(0 < x < 1, -2 < y < 0 \text{ 及び } 0 < y < 2)$ で混合し、ペレット状に成型し、不活性ガス中で加熱して形成することを特徴とする。

上記合金超伝導体の製造方法では、Mgを含む原料粉末とBを含む原料粉末とを、化学組成比Mg : B = $1 - x : 2 + y$ 、 $(0 < x < 1, -2 < y < 0 \text{ 及び } 0 < y < 2)$ で混合し、ペレット状に成型し、真空中で加熱して形成することもできる。

また、Mgを含む原料粉末とBを含む原料粉末とを、化学組成比Mg : B = $1 - x : 2 + y$ 、 $(0 < x < 1, -2 < y < 0 \text{ 及び } 0 < y < 2)$ で混合し、ペレット状に成型し、加圧不活性ガス中で加熱して形成することもできる。

さらにまた、Mgを含む原料粉末とBを含む原料粉末とを、化学組成比Mg : B = $1 - x : 2 + y$ 、 $(0 < x < 1, -2 < y < 0 \text{ 及び } 0 < y < 2)$ で混合し、

ペレット状に成型し、加圧加熱成形して形成することもできる。

また、金属間化合物超伝導体の製造方法において、不活性ガス中の加熱は、700～2000℃の温度で数秒以上で行えば好ましい。

さらに、金属間化合物超伝導体の製造方法において、真空中での加熱は、 2×10^{-2} Pa以下の真空中で、650～1100℃の温度で数分以上で行えば好ましい。

また、金属間化合物超伝導体の製造方法における加圧不活性ガス中の加熱は、1～200 MPaの不活性ガス圧力中で、600～1100℃の温度で数分以上加熱してもよい。

さらに、金属間化合物超伝導体の製造方法における加圧加熱成形は、0.1～6 GPaの圧力を加えながら、700～1400℃の温度で数分以上加熱するようにしてもよい。

また、合金超伝導体の製造方法における不活性ガス中の加熱は、700～2000℃の温度で数秒以上加熱してもよい。

さらに、合金超伝導体の製造方法における真空中での加熱は、 2×10^{-2} Pa以下の真空中で、650～1100℃の温度で数分以上加熱するようにしてもよい。

また、合金超伝導体の製造方法における加圧不活性ガス中の加熱は、1～200 MPaの不活性ガス圧力中で、600～1100℃の温度で数分以上で行うこともできる。

さらに、合金超伝導体の製造方法における加圧加熱成形は、0.1～6 GPaの圧力を加えながら、700～1400℃の温度で数分以上加熱するようにしてもよい。

上記構成の金属間化合物超伝導体の製造方法によれば、本発明のマグネシウム(Mg)とホウ素(B)とを含む金属間化合物超伝導体を再現性よく、かつ、容易に製造することができる。

また、上記構成の金属間化合物を含有する合金超伝導体の製造方法によれば、金属間化合物を含有する合金超伝導体を再現性よく、かつ、容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

本発明は、以下の詳細な説明及び本発明の実施例を示す添付図面に基づいて、より良く理解されるものとなろう。なお、添付図面に示す種々の実施例は本発明を特定又は限定することを意図するものではなく、単に本発明の説明及び理解を容易とするためだけに記載されたものである。

図中、

図 1 は、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物超伝導体の結晶構造を示す図である。

図 2 は、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物超伝導体の結晶構造を示す図であり、(a) は側面図、(b) は平面図である。

図 3 は、本発明の金属間化合物超伝導体の粉末 X 線回折測定結果を示すグラフである。

図 4 は、粉末 X 線回折測定のパターンから単位胞内の Mg と B の原子座標を求めたものである。

図 5 は、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物超伝導体の抵抗の温度特性の測定結果を示すグラフである。

図 6 は、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物超伝導体の磁化率の温度特性の測定結果を示すグラフである。

図 7 は、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物を含有する合金超伝導体の粉末 X 線回折の測定結果を示すグラフである。

図 8 は、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物を含有する合金超伝導体の電気抵抗の温度特性の測定結果を示すグラフである。

図 9 は、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物を含有する合金超伝導体の磁化率の温度特性の測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面に基づいて本発明の実施の形態を詳細に説明する。

最初に、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物超伝導体の結

晶構造を説明する。

図1はこの発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物超伝導体の結晶構造を示す図である。図2は図1の結晶構造をさらに分かり易くするための図で、(a)は側面図、(b)は平面図である。

図1および図2に示すように、本発明の金属間化合物超伝導体は、化学組成式 $Mg_1 B_2$ で表され、六方晶 $A1 B_2$ 型結晶構造を有している。

図3は、下記に説明する製造方法によって形成した本発明の金属間化合物超伝導体の粉末X線回折結果を示す図である。X線回折測定は、二軸X線回折測定装置(RIGAKU社製, RINT2000)を用いて行った。

図3の粉末X線回折測定のパターンから、結晶系が六方晶であり、空間群 $P6_3/mmm$ に属することが分かり、また、a軸及びb軸長が 3.083 \AA 、c軸長が 3.527 \AA であることが分かる。

図4は、この粉末X線回折測定のパターンから単位胞内のMgとBの原子座標を求めたものである。図4から明らかなように、B原子は、ab面内で互いに最密に配列している3個のMg原子の中心に、かつ、c軸方向のMg原子の配列の中間に位置していることが分かる。

図3及び図4から明らかなように、本発明の金属間化合物超伝導体は、図1及び図2に示した六方晶 $A1 B_2$ 型結晶構造を有している。

次に、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物超伝導体の超伝導特性について説明する。

図5は、この発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物超伝導体の抵抗の温度特性の測定結果を示す図である。電気抵抗の測定は、四探針法で行った。

図5から、温度が低下するに従って電気抵抗が下がり、 39 K で急峻に電気抵抗が0になっていることが分かる。すなわち、本発明の金属間化合物超伝導体は、超伝導転移温度 39 K を有している。

なお、超伝導転移温度は、電気抵抗の立ち下がり温度 T_{onset} 、及び電気抵抗の立ち上がり温度 T_{zero} で定義されるが、本発明の金属間化合物超伝導体は、 $T_{onset} = 39 \text{ K}$ 、 $T_{zero} = 38 \text{ K}$ である。

次に、本発明の金属間化合物超伝導体の磁化率 (Susceptibility) の測定結果を示す。

図6は、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物超伝導体の磁化率の温度特性の測定結果を示す図である。磁化率の測定は、直流磁化率測定装置 (カンタム・デザイン社製磁気特性測定システム, MPMS シリーズMPMS R2) を使用した。

図6から明らかなように、 $T_c = 3.9\text{ K}$ から低温側で負の磁化率、すなわち反磁性を示しており、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物は、超伝導転移温度 $T_c = 3.9\text{ K}$ を有する超伝導体であることが分かる。

図6において、零磁場で冷却した場合と H (印加磁場) $= 1000\text{ e}$ で冷却した場合を示している。磁場冷却で磁化率が小さいのは、進入磁束の存在を示しており、第2種超伝導体であることを示している。

次に、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物を含有する合金超伝導体について説明する。

図7は、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物を含有する合金超伝導体の粉末X線回折の測定結果を示す図である。測定に用いた合金超伝導体は、下記に説明する製造方法で形成したものであり、組成 $\text{Mg}_1\text{B}_{0.9}$ を有している。測定方法は図3の場合と同じである。

図7において、回折ピークは、 Mg 金属 (六方細密結晶構造) の面指数にすべて一致しており、また、図中に矢印で示した回折角位置に $\text{Mg}_1\text{B}_{0.9}$ 金属間化合物に基づく回折強度がわずかに観測されている。すなわち、本発明の合金超伝導体は、マグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物を含有した合金超伝導体であることが分かる。

つぎに、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物を含有する合金超伝導体の超伝導特性を説明する。

図8は、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物を含有する合金超伝導体の電気抵抗の温度特性の測定結果を示す図である。この図8中に超伝導転移温度付近の特性を拡大して図示している。図8から明らかなように、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物を含有する合金超伝導体は、

超伝導転移温度 $T_c = 3.9 \text{ K}$ を有する超伝導体である。

次に、本発明の合金超伝導体の磁化率 (Susceptibility) の測定結果を示す。

図 9 は、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物を含有する合金超伝導体の磁化率の温度特性の測定結果を示す図である。磁化率の測定法は、図 6 の測定と同じである。

図 9 から明らかなように、 $T_c = 3.9 \text{ K}$ から低温側で負の磁化率、すなわち反磁性を示しており、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物を含有する合金超伝導体は、超伝導転移温度 $T_c = 3.9 \text{ K}$ を有する超伝導体であることが分かる。図 9 において、零磁場で冷却した場合と H (印加磁場) $= 1000 \text{ e}$ で冷却した場合を示している。磁場冷却で磁化率が小さいのは、進入磁束の存在を示しており、第 2 種超伝導体であることを示している。

次に、本発明のマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物超伝導体及びマグネシウムとホウ素とからなる金属間化合物を含有する合金超伝導体の製造方法を説明する。

以下に説明する本発明の製造方法によれば、金属間化合物超伝導体になるか、または合金超伝導体になるかは、混合した原料粉末の Mg と B の化学組成比によって定まる。すなわち、化学組成比 $Mg : B = 1 : 2$ で混合されている場合には、混合粉全体が、 $Mg_1 B_2$ の組成式で表される六方晶 AlB_2 型結晶構造の単相の金属間化合物超伝導体となる。

また、混合粉が化学組成比 $Mg : B = 1 - x : 2 + y$, ($0 < x < 1$, $-2 < y < 0$ 及び $0 < y < 2$) で混合されている場合には、上記の金属間化合物を含有する合金超伝導体となり、使用目的に応じて組成比を変えることができる。例えば、 Mg の組成比を大きくすれば、展性及び延性に優れた超伝導電線を製造することができる。 Mg の原料粉末には、 Mg 粉末又は MgO 粉末を使用することができ、また、 B の原料粉末には B 粉末を使用できる。

本発明の金属間化合物超伝導体及び合金超伝導体の製造方法として、いくつか例を挙げるができる。

第 1 の方法は、 Mg 粉末、 B 粉末を攪拌装置で混合して混合粉末を形成し、こ

の混合粉末をペレット状に成型したものを、不活性ガス雰囲気中において、アーク溶解法、プラズマアーク溶解法、又は、高周波溶解法等の公知の加熱方法を用いて700～2000℃の温度で数秒以上加熱することからなり、この方法によって容易に形成できる。

第2の方法は、Mg粉末、B粉末を攪拌装置で混合して混合粉末を形成し、この混合粉末をペレット状に成型したものを、 2×10^{-2} Pa以下の真空中で、650～1100℃の温度で数分以上加熱することからなり、この方法によって容易に形成できる。

第3の方法は、Mg粉末、B粉末を攪拌装置で混合して混合粉末を形成し、この混合粉末をペレット状に成型したものを、HIP加圧装置（例えば、神戸製鋼社製、高温高圧雰囲気炉）等を用いて、不活性ガスを充填し、1～200 MPaの不活性ガス圧力中で、600～1100℃の温度で数分以上加熱することからなり、この方法によって容易に形成できる。

第4の方法は、Mg粉末、B粉末を攪拌装置で混合して混合粉末を形成し、この混合粉末をペレット状に成型したものを、立方体アンビル加圧装置等の加圧装置を用いて、0.1～6 GPaの圧力を加えながら、700～1400℃の温度で数分以上加熱することからなり、この方法によって容易に形成できる。高圧力は、粒界結合を促進するために必要であり、高温度は、超伝導相を成長するために必要である。

なお、本発明の金属間化合物超伝導体及び合金超伝導体は、上記の多結晶焼結体に限らず、多結晶バルク体、大型単結晶、又は薄膜であってもよい。

公知の鍛造装置、超高圧加圧加熱合成装置等のバルク体作製装置を用いれば、軽量、高硬度及び耐腐食性に優れた多結晶バルク体の金属間化合物超伝導体を製造できる。

また、大型単結晶金属間化合物超伝導体は、再結晶法、単純引き上げ法、浮遊帯域熔融法、フラックス法等の公知の単結晶育成法を使用し、適切なるつぼを使用し、雰囲気制御を行って製造できる。

また、金属間化合物超伝導体の薄膜は、MgとBの組成比が1：2となるような気相源を用いた化学気相蒸着法、又は、MgとBの組成比が1：2であるター

ゲットをスパッタして形成するスパッタ法を用いて製造できる。また、金属間化合物超伝導体の薄膜を付着させる基板として、Cuなどの金属基板、セラミックス基板、または、金属基板の上にセラミックスを被覆した複合基材等を用いることができる。用途に合わせて適宜の基板を選択すればよい。

また、MgとBの組成比において、展性、延性に富んだMgの組成比を大きくして、または、展性、延性に富んだ他の金属を混合して合成することによって、展性、延性に優れた超伝導合金を製造できる。この超伝導合金は、圧延、押し出し等の加工技術を使用すれば、極細多芯形超伝導線材、超伝導細線、又は、超伝導合金線に加工することができる。

産業上の利用可能性

以上の説明から理解できるように、本発明の金属間化合物超伝導体は、超伝導転移温度が高く、かつ、製造が容易であるから、高性能のジョセフソン素子、高周波素子等の超伝導エレクトロニクス等に利用すれば、極めて有用である。

また、本発明の金属間化合物を含有する合金超伝導体は、超伝導転移温度が高く、展性、延性に優れ、かつ、製造が容易であるから、大規模な超伝導送電、超伝導電力貯蔵、高性能なジョセフソン素子、高周波素子等の超伝導エレクトロニクス等に利用すれば、極めて有用である。

さらに、本発明の金属間化合物超伝導体の製造方法、及びその金属間化合物を含有する合金超伝導体の製造方法を用いれば、極めて再現性よく、容易に、かつ、低コストで、金属間化合物超伝導体並びに金属間化合物を含有する合金超伝導体を製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. マグネシウム (Mg) とホウ素 (B) とからなる金属間化合物であることを特徴とする、金属間化合物超伝導体。
2. Mg と B とからなる金属間化合物を含有し、かつ、単一の又は複数の金属元素を含有する合金であることを特徴とする、合金超伝導体。
3. 前記金属間化合物超伝導体は、化学組成式 $Mg_1 B_2$ で表される組成を有し、Mg 層と B 層が交互に積層した六方晶 $A1 B_2$ 型結晶構造を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の金属間化合物超伝導体。
4. 前記合金超伝導体は、前記金属間化合物を含有し、組成式 $Mg_{1-x} B_{2+y}$ ($0 < x < 1$, $-2 < y < 0$ 及び $0 < y < 2$) で表される組成を有することを特徴とする、請求項 2 に記載の合金超伝導体。
5. 前記金属間化合物超伝導体は、超伝導転移温度 (T.) 39 K を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の金属間化合物超伝導体。
6. 前記合金超伝導体は、超伝導転移温度 (T.) 39 K を有することを特徴とする、請求項 2 に記載の合金超伝導体。
7. Mg を含む原料粉末と B を含む原料粉末とを化学組成比 $Mg : B = 1 : 2$ で混合し、ペレット状に成型し、不活性ガス中で加熱して形成することを特徴とする、金属間化合物超伝導体の製造方法。
8. Mg を含む原料粉末と B を含む原料粉末とを化学組成比 $Mg : B = 1 : 2$ で混合し、ペレット状に成型し、真空中で加熱して形成することを特徴とする、金属間化合物超伝導体の製造方法。
9. Mg を含む原料粉末と B を含む原料粉末とを化学組成比 $Mg : B = 1 : 2$ で混合し、ペレット状に成型し、加圧不活性ガス中で加熱して形成することを特徴とする、金属間化合物超伝導体の製造方法。
10. Mg を含む原料粉末と B を含む原料粉末とを、化学組成比 $Mg : B = 1 : 2$ で混合し、ペレット状に成型し、加圧加熱成形して形成することを特徴とする、金属間化合物超伝導体の製造方法。
11. Mg を含む原料粉末と B を含む原料粉末とを、化学組成比 $Mg : B$

$= 1 - x : 2 + y$, ($0 < x < 1$, $-2 < y < 0$ 及び $0 < y < 2$) で混合し、ペレット状に成型し、不活性ガス中で加熱して形成することを特徴とする、合金超伝導体の製造方法。

12. Mgを含む原料粉末とBを含む原料粉末とを、化学組成比Mg : B $= 1 - x : 2 + y$, ($0 < x < 1$, $-2 < y < 0$ 及び $0 < y < 2$) で混合し、ペレット状に成型し、真空中で加熱して形成することを特徴とする、合金超伝導体の製造方法。

13. Mgを含む原料粉末とBを含む原料粉末とを、化学組成比Mg : B $= 1 - x : 2 + y$, ($0 < x < 1$, $-2 < y < 0$ 及び $0 < y < 2$) で混合し、ペレット状に成型し、加圧不活性ガス中で加熱して形成することを特徴とする、合金超伝導体の製造方法。

14. Mgを含む原料粉末とBを含む原料粉末とを、化学組成比Mg : B $= 1 - x : 2 + y$, ($0 < x < 1$, $-2 < y < 0$ 及び $0 < y < 2$) で混合し、ペレット状に成型し、加圧加熱成形して形成することを特徴とする、合金超伝導体の製造方法。

15. 前記不活性ガス中の加熱は、 $700 \sim 2000$ ℃の温度で数秒以上行うことを特徴とする、請求項7に記載の金属間化合物超伝導体の製造方法。

16. 前記真空中での加熱は、 2×10^{-3} Pa以下の真空中で、 $650 \sim 1100$ ℃の温度で数分以上行うことを特徴とする、請求項8に記載の金属間化合物超伝導体の製造方法。

17. 前記加圧不活性ガス中の加熱は、 $1 \sim 200$ MPaの不活性ガス圧力中で、 $600 \sim 1100$ ℃の温度で数分以上行うことを特徴とする、請求項9に記載の金属間化合物超伝導体の製造方法。

18. 前記加圧加熱成形は、 $0.1 \sim 6$ GPaの圧力を加えながら、 $700 \sim 1400$ ℃の温度で数分以上加熱することを特徴とする、請求項10に記載の金属間化合物超伝導体の製造方法。

19. 前記不活性ガス中の加熱は、 $700 \sim 2000$ ℃の温度で数秒以上行うことを特徴とする、請求項11に記載の合金超伝導体の製造方法。

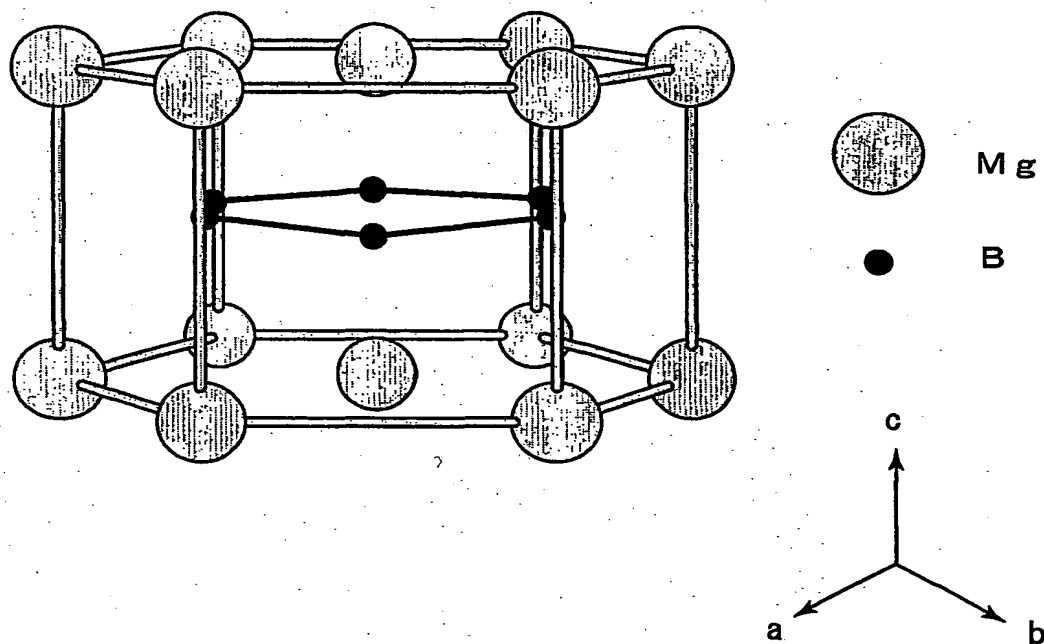
20. 前記真空中での加熱は、 2×10^{-3} Pa以下の真空中で、 $650 \sim$

1100℃の温度で数分以上行うことを特徴とする、請求項12に記載の合金超伝導体の製造方法。

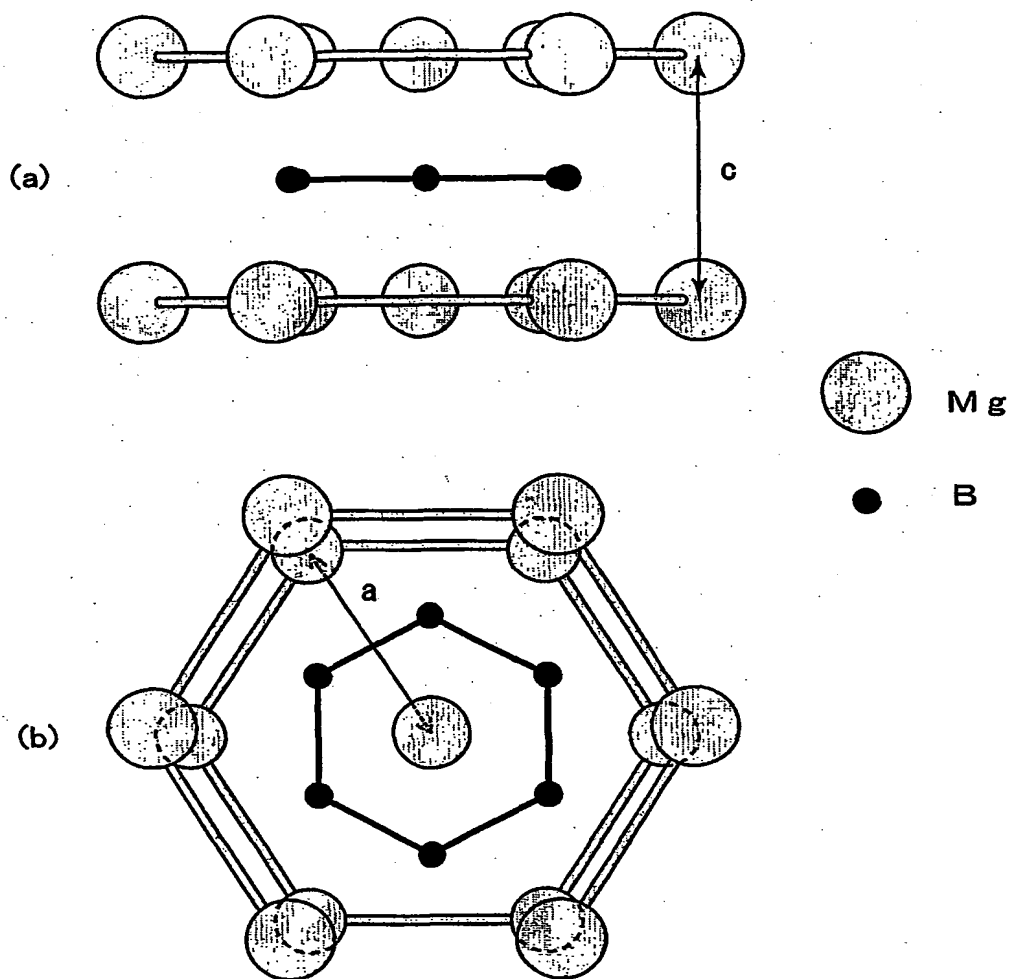
21. 前記加圧不活性ガス中の加熱は、1～200MPaの不活性ガス圧力中で、600～1100℃の温度で数分以上行うことを特徴とする、請求項13に記載の金属間化合物超伝導体の製造方法。

22. 前記加圧加熱成形は、0.1～6GPaの圧力を加えながら、700～1400℃の温度で数分以上加熱することを特徴とする、請求項14に記載の合金超伝導体の製造方法。

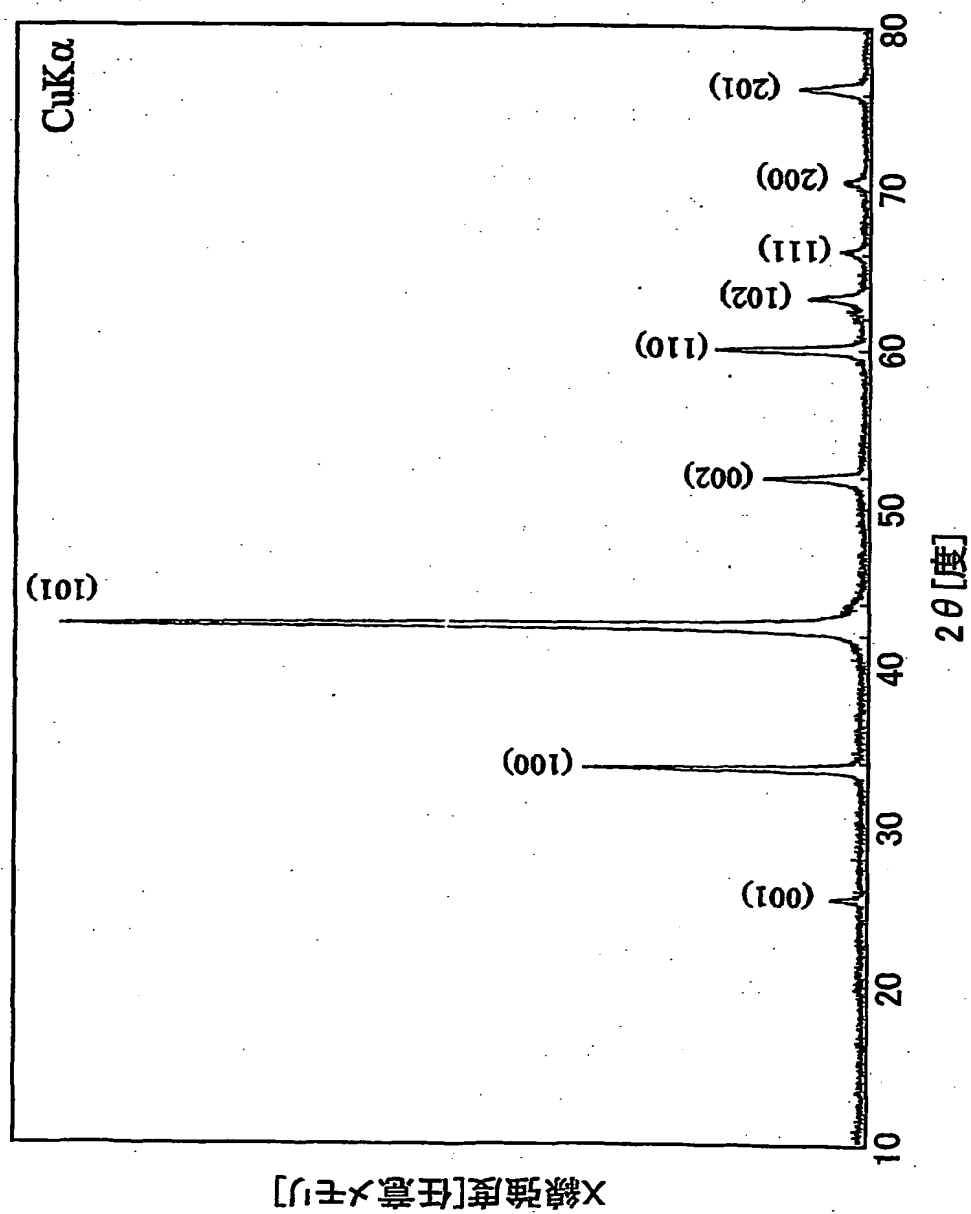
第 1 図



第 2 図



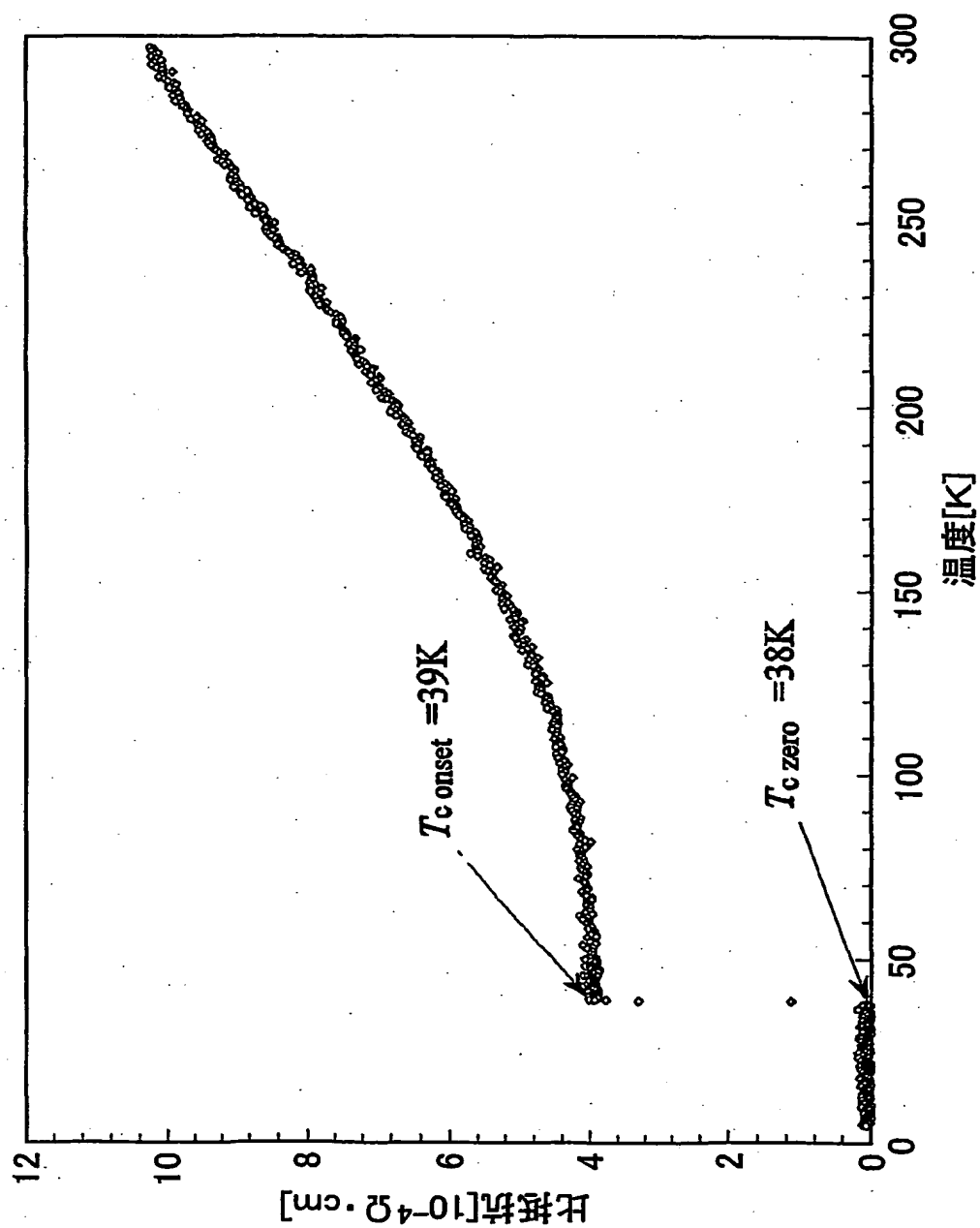
第 3 図



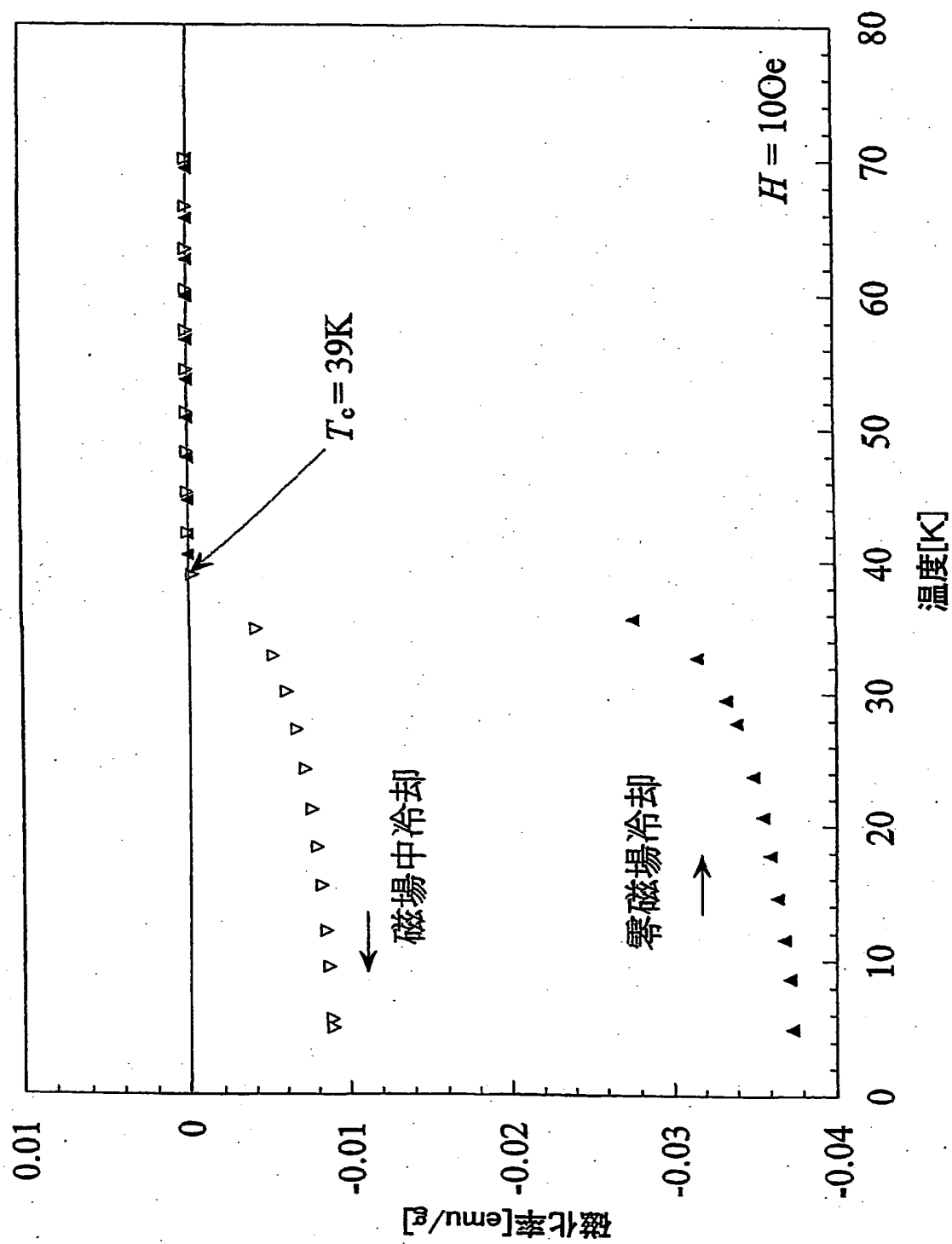
第 4 図

原子座標	X	Y	Z
Mg	0. 0000	0. 0000	0. 0000
B	0. 3333	0. 6666	0. 5000

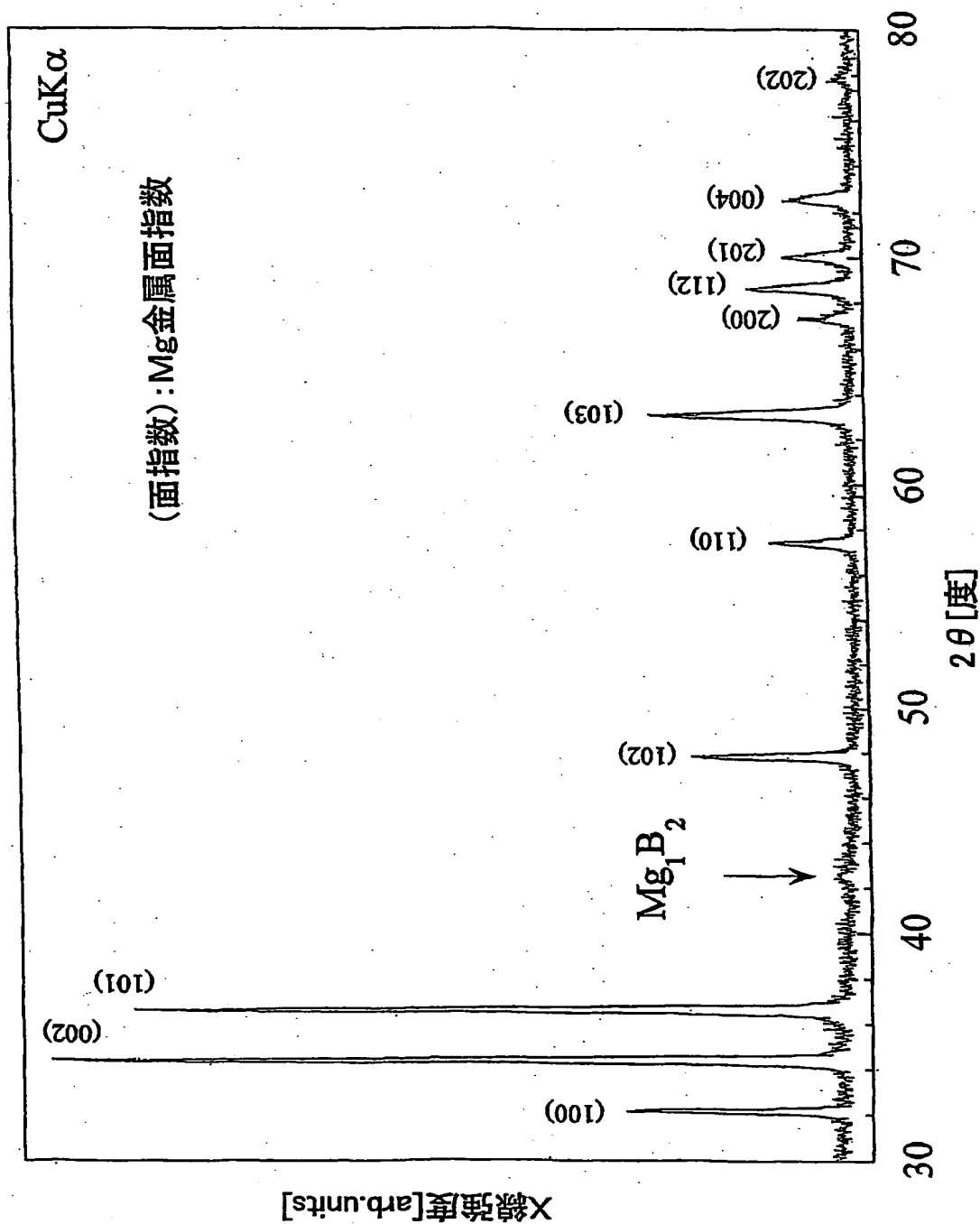
第 5 図



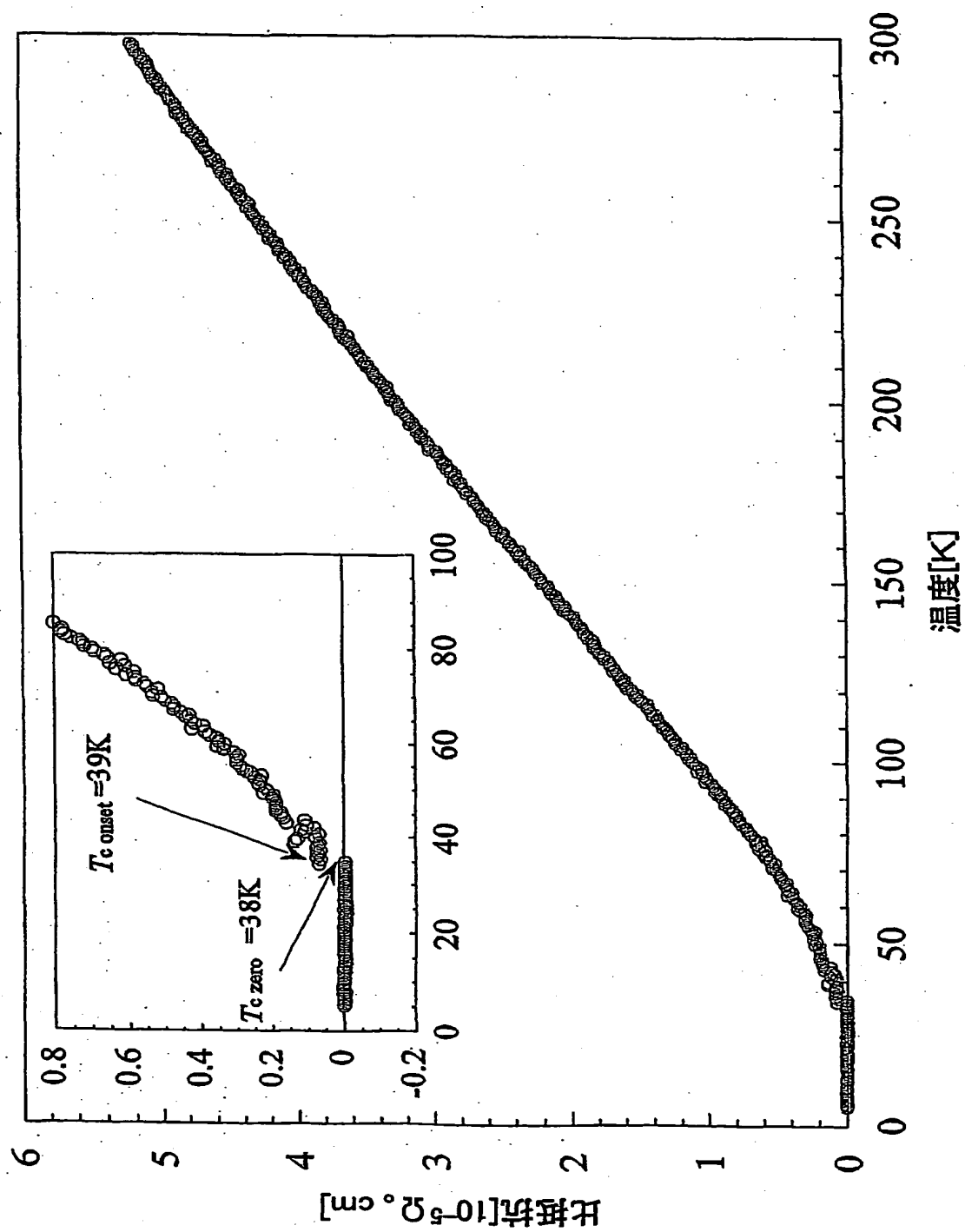
第 6 図



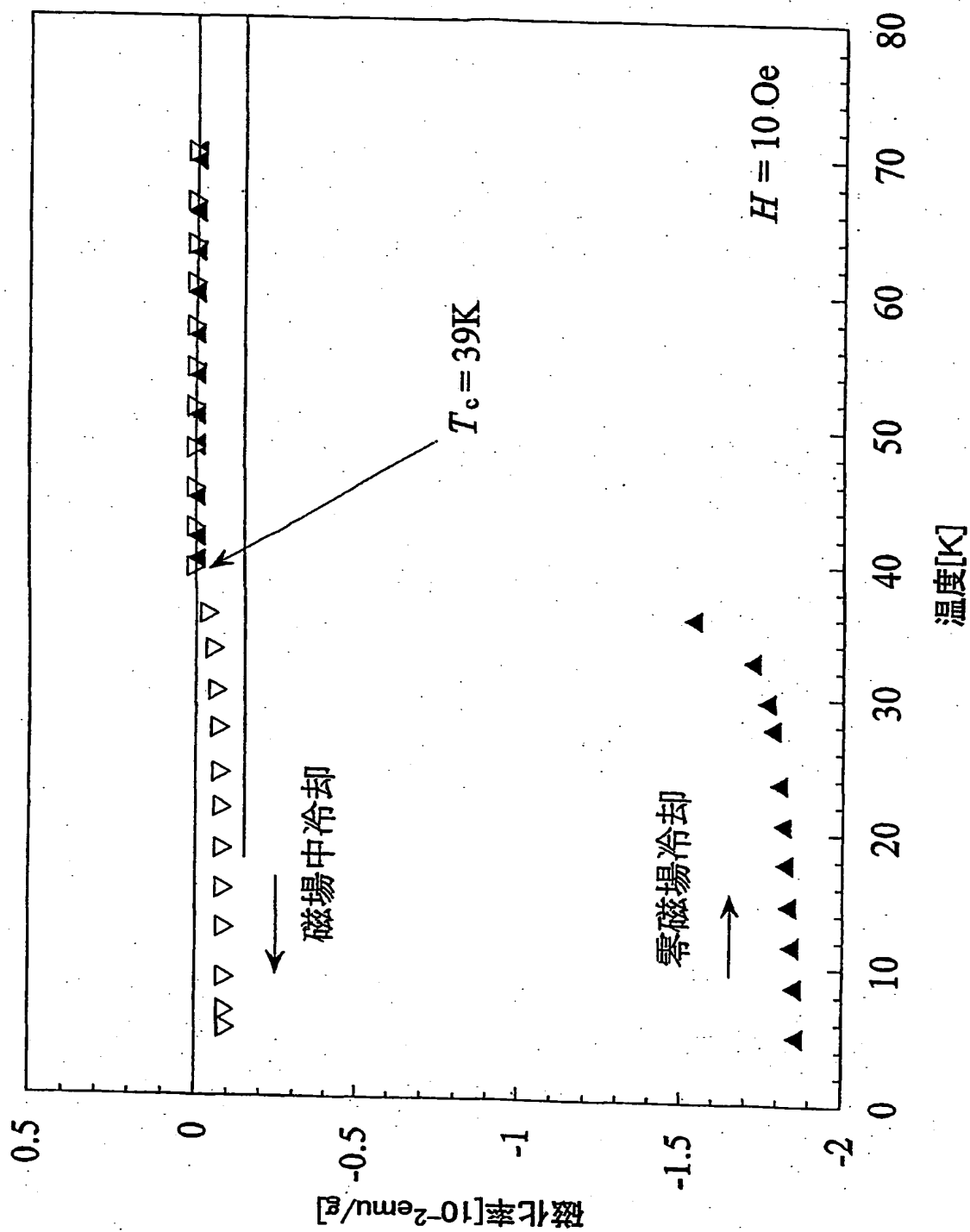
第 7 図



第 8 図



第 9 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01B 35/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01B 35/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), JICST (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX PA	Jun NAGAMATSU et al., "Superconductivity at 39K in magnesium diboride", Nature, 01 March, 2001, Vol.410, pages 63 to 64	1, 3, 5, 7, 9, 10, 15, 17-19 2, 4, 6, 8, 11-14, 16, 20-22
PX	D. C. LARHALESTLER et al., "Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB ₂ ", Nature, 08 March, 2001, Vol.410, pages 186 to 189	1, 3, 7, 9, 10, 15, 17-19 2, 4-6, 8, 11-14, 16, 20-22
PX PA	A. V. TSVYASHCHENKO et al., "Electric field gradients in MgB ₂ synthesized at high pressure: ¹¹¹ Cd TDPAC study and ab initio calculation", Solid State Communications, 17 July, 2001, Vol.119, No.3, pages 153 to 158	1, 3, 10, 18 2, 4-9, 11-17, 19-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 02 October, 2001 (02.10.01)

Date of mailing of the international search report
 23 October, 2001 (23.10.01)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B 35/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B 35/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STM), JICST (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX PA	Jun NAGAMATSU et al. Superconductivity at 39K in magnesium diboride. Nature 2001年3月1日, VOL. 410, p. 63-64	1, 3, 5, 7, 9, 10, 15, 17-19 2, 4, 6, 8, 11-14, 16, 20-22
PX PA	D. C. LARHALESTLER et al. Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB ₂ Nature 2001年3月8日, VOL. 410, p. 186-189	1, 3, 7, 9, 10, 15, 17-19 2, 4-6, 8, 11-14, 16, 20-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.10.01

国際調査報告の発送日

23.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高崎 久子



4G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX PA	A. V. TSVYASHCHENKO et al. Electric field gradients in MgB_2 synthesized at high pressure: ^{111}Cd TDPAC study and ab initio calculation. Solid State Communications 2001年7月17日, vol. 119, No. 3, p. 153-158	1, 3, 10, 18 2, 4-9, 11-17, 19-22

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.